

Untitled

DERWENT-ACC-NO: 1994-022606  
 DERWENT-WEEK: 200122  
 COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Barium titanate perfect spherical powder particles used in capacitors - contain prim. particles and are obtd. by sintering or hydro-thermally treading particles, etc.

PATENT-ASSIGNEE: TAYCA CORP[TKAK]

PRIORITY-DATA: 1991JP-0116889 (April 19, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 3154509 B2	April 9, 2001	N/A	018
C01G 023/00			
JP 05330824 A	December 14, 1993	N/A	016
C01G 023/00			

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL
JP 3154509B2	N/A	1991JP-0116889	Apri
1 19, 1991			
JP 3154509B2	Previous Publ.	JP 5330824	N/A
JP 05330824A	N/A	1991JP-0116889	Apri
1 19, 1991			

INT-CL\_(IPC): C01G023/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05330824A

BASIC-ABSTRACT: Barium titanate perfect spherical powder particles (A) with 0.2-5 microns dia., are made of prim. particles with dia. of 0.005-0.1 micron.

Pref. Ba titanate spherical powder particles are made by sintering (A) Tetragonal barium titanate is made by sintering (A). Spherical barium titanate is made by processing (A) hydrothermally. Perfect spherical barium titanate with a dia. of 0.2-5 microns contain inclusions of different sizes or different chemical compsns. (A) is prepd. from Ti cpd. (B) and Ba cpd. (C) by we

## Untitled

t  
processes, is e.g.

Titanium hydroxide or titanium oxide is mixed with hydrogen peroxide and the mixt. is reacted with barium hydroxide. In the prodn. of tetragonal barium titanate from (A), the molar ratio of Ti to Ba is 0.95-1.05 and mixt. is sintered at 900-1300 deg. C. Barium titanate micro powder (0.5-1 micron) with sharp size distribution curve and with similar shape is necessary.

Molar concn. of reactants, aging temp., and reaction temp. and time are also claimed.

USE/ADVANTAGE - Used for producing barium titanate for capacitors. This method controls size of barium titanate particles to give high dispersibility according to its usage. Perfect spherical or tetragonal barium titanate can be moulded to give higher density than conventional prods.

In an example, a cake of titanium hydroxide contg. 12.3% of titanium oxide was prepd. 200g of the cake was dispersed into 654g of water and a slurry was obt'd., to which was added 221 g of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The mixt. was mixed at 60 deg. C for 2 hrs., cooled to 40 deg. C, 136g of barium hydroxide (8 H<sub>2</sub>O) was added and the mixt. was reacted in N<sub>2</sub> gas flow under reflux at 100 deg. C for 4 hrs. Prod. of reaction was perfect spherical barium titanate prim. particles with dia. of 0.01-0.03 microns. 90% of the aggregate had dia. of 0.63-0.77 micron and the mean dia. was 0.70 micron.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/10

### TITLE-TERMS:

BARIUM TITANATE PERFECT SPHERE POWDER PARTICLE CAPACITOR CONTAIN PRIMARY PARTICLE OBTAIN SINTER HYDRO THERMAL TREAD PARTICLE

Untitled

DERWENT-CLASS: E32 L03 V01 X12

CPI-CODES: E35-K04; L03-B03E;

EPI-CODES: V01-B03A3; X12-E01A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

A256 A422 A940 A980 C108 C730 C801 C802 C803 C804

C805 C807 M411 M720 M903 M904 N513 N515 Q454 R032

R036

Specific Compounds

04195P

Registry Numbers

1278P 1544S

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1732S; 1966S ; 2001S

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-010219

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1994-017846

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-330824

(43)公開日 平成5年(1993)12月14日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 C 23/00

識別記号

庁内整理番号

C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数11(全 16 頁)

(21)出願番号

特願平3-116889

(22)出願日

平成3年(1991)4月19日

(71)出願人 000215800

ティカ株式会社

大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72)発明者 江上 賢洋

大阪市大正区船町1丁目3番47号 ティカ株式会社内

(72)発明者 石原 実

大阪市大正区船町1丁目3番47号 ティカ株式会社内

(72)発明者 坪本 直人

大阪市大正区船町1丁目3番47号 ティカ株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 チタン酸バリウムおよびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 目的に応じて粒子径をコントロールすることができ、かつ高分散性の真球状チタン酸バリウムを得る。

【構成】 ①チタン化合物とバリウム化合物との水熱反応でチタン酸バリウムを製造するにあたり、過酸化水素を添加して、粒子径0.005~0.1 $\mu$ mの一次粒子で構成された粒子径0.2~5 $\mu$ mの真球状チタン酸バリウムを製造する。

②得られた真球状チタン酸バリウムを仮焼して立方晶チタン酸バリウムまたは正方晶チタン酸バリウムを得る。

③得られた真球状チタン酸バリウムを加圧下で水熱反応させて、より緻密な真球状チタン酸バリウムを得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子径0.005~0.1 $\mu$ mの一次粒子で構成された粒子径0.2~5 $\mu$ mの真球状チタン酸バリウム。ただし、その一次粒子の粒子径は真球状チタン酸バリウムの粒子径の1/3以下である。

【請求項2】 請求項1記載の真球状チタン酸バリウムを仮焼して得られた球状チタン酸バリウム。

【請求項3】 請求項1記載の真球状チタン酸バリウムを仮焼して得られた正方晶チタン酸バリウム。

【請求項4】 請求項1記載の真球状チタン酸バリウムを加圧下で水熱反応させて得られた球状チタン酸バリウム。

【請求項5】 内部に異粒子径粒子または異組成粒子を含有する粒子径0.2~5 $\mu$ mの真球状チタン酸バリウム。

【請求項6】 チタン化合物とバリウム化合物とを、過酸化水素を添加して、湿式反応させることを特徴とする請求項1記載の真球状チタン酸バリウムの製造方法。

【請求項7】 チタン化合物が水酸化チタンまたは酸化チタンであり、バリウム化合物が水酸化バリウムで、水酸化チタンまたは酸化チタンと過酸化水素とを混合し、その後、水酸化バリウムと常圧下で湿式反応させることを特徴とする請求項6記載の真球状チタン酸バリウムの製造方法。

【請求項8】 チタン化合物の濃度が酸化チタン換算で0.01~2.5mol/lで、チタンに対するバリウムのモル比が0.8~10であり、チタン化合物に対する過酸化水素のモル比が0.1~10で、熱成反応温度が40~100℃である請求項7記載の真球状チタン酸バリウムの製造方法。

【請求項9】 反応が4時間で完結する温度とその温度より50℃低い温度との間で0.1時間以上熱成反応させた後、反応が4時間で完結する温度以上で反応させることを特徴とする請求項7記載の真球状チタン酸バリウムの製造方法。

【請求項10】 請求項1記載の真球状チタン酸バリウムを加圧下で水熱反応させることを特徴とする粒子径0.2~5 $\mu$ mの真球状チタン酸バリウムの製造方法。

【請求項11】 請求項1記載の真球状チタン酸バリウムをチタンに対するバリウムのモル比を0.95~1.05に調整し、900~1300℃で仮焼することを特徴とする正方晶チタン酸バリウムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、チタン酸バリウムおよびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタン酸バリウムは、コンデンサ、PTCサーミスタなどの電子部品の誘電材料として使用されるが、最近では、このチタン酸バリウムに対して、目的に

応じて粒子径をコントロールすることができ、かつ高分散性であることが要求されるようになってきた。

【0003】例えば、コンデンサに関して述べると、高誘電率系の温度特性の良いコンデンサを得るには、正方晶チタン酸バリウムにニオブおよびコバルトを添加し、セラミックスの粒界から粒内に向け正方晶チタン酸バリウムの結晶構造を変化させて、いわゆるコアシェル焼結体を得ているが、特性の良いものを得るためには、セラミックスの粒子径が0.5~1 $\mu$ mで、かつ粒子径のそろっていることが必要である。このようなセラミックスを得るには、原料となるチタン酸バリウムも粒子径が0.5~1 $\mu$ mで、かつ粒度分布の狭いものであることが要求される。

【0004】また、高誘電率系積層コンデンサにおいては、誘電体セラミックス層を薄くすることで、コンデンサ容量の向上およびコンデンサの小型化をはかっているが、この場合においても、耐電圧特性の良いセラミックス層を得るには、粒子径が0.2~1 $\mu$ mで粒度分布が狭く、分散性の良いチタン酸バリウムが必要とされる。

【0005】さらに、半導体コンデンサや正の温度特性を有するPTCサーミスタなどは、セラミックスの粒界の電気特性を利用するデバイスであるが、これらにおいて特性の良いものは、粒界層の厚さが均一で、かつ粒子径がそろったものであるといわれている。したがって、これらのデバイスにおいても、特性の良いものを得るためには、原料として使用されるチタン酸バリウムが粒子径1~5 $\mu$ mで、かつ粒度分布の狭いものであることが必要とされる。

【0006】しかし、これまでの方法で製造されてきたチタン酸バリウムでは、上記要求に対して充分に応えることができなかった。

【0007】すなわち、従来のチタン酸バリウムの製造方法では、チタン化合物とバリウム化合物とを混合焼成して固相反応を起こさせることによって、チタン酸バリウムを製造していたが、このような固相反応による場合は、高温で反応を行う関係上、得られるチタン酸バリウムの粒子径が大きくなり、機械的粉碎をしても粒子径が小さくならず、しかも粒度分布が広く、そのため粒子径のコントロールができず、また形状も一定していないため、分散性が悪く、上記要求に対して到底応えることができなかった。

【0008】そこで、この問題を解消するため、湿式法によってチタン酸バリウムを製造することが提案されている。例えば、特開昭61-31345号公報には水熱法やアルコキシド法によるチタン酸バリウムの製造方法が提案されている。

【0009】しかし、これらの方法は、微粒子のチタン酸バリウムしか得ることができず、しかも粒子形状がいびつなものとか、粒子同士が会合したものなどが生じるという欠点を有している。したがって、これらの方法に

よっても、粒子径が0.2 $\mu$ mから5 $\mu$ mの範囲で、目的とする粒子径にコントロールされた分散性の良いチタン酸バリウムを得ることはできなかった。

【0010】さらに、コアシエル焼結体を使用するチタン酸バリウムとしては、正方晶形のもでなければならぬが、固相法によって得られる正方晶チタン酸バリウムを仮焼する場合はもとより、湿式法によって得られた疑似立方晶チタン酸バリウムを仮焼して正方晶チタン酸バリウムを得る場合においても、粒子の成長が不均一に生じ、かつ粒子間のシンタリングが激しいため、粒度分布が広がって、到底、上記要求に対して応えることができなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、従来のチタン酸バリウムは、粒子径を充分にコントロールすることができず、また、分散性も悪く、コンデンサ、PTCサーミスタなどの電子部品の小型化、高性能化に基づく要求に対して充分に応えることができないという問題があった。

【0012】したがって、本発明は、目的に応じた粒子径にコントロールすることができ、かつ高分散性のチタン酸バリウムを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、チタン酸バリウムの粒子径および形状をコントロールするために種々研究を重ねた結果、チタン化合物とバリウム化合物との湿式反応でチタン酸バリウムを製造する際に、過酸化水素を用いることによって、粒子径を任意にコントロールすることができる真球状のチタン酸バリウムが得られ、それによって上記目的が容易に達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明のチタン酸バリウムは、粒子径が0.005~0.1 $\mu$ mの微小チタン酸バリウムの一次粒子が真球状に強固に凝集結合した粒度分布が狭い粒子径0.2~5 $\mu$ mの真球状チタン酸バリウムであり、この真球状チタン酸バリウムは過酸化水素を用いてチタン化合物とバリウム化合物とを湿式反応させることによって得られるようになったものである。

【0015】上記チタン化合物とバリウム化合物との湿式反応において、過酸化水素はチタン酸バリウムの生成反応をゆっくりと進ませ、それが粒子形0.005~0.1 $\mu$ mのチタン酸バリウムの一次粒子が真球状に凝集した粒子径0.2~5 $\mu$ mで粒度分布の狭い真球状チタン酸バリウムを生成させる要因になるものと考えられる。

【0016】そして、この真球状のチタン酸バリウムは、チタン酸バリウムの一次粒子が強固に凝集結合して、コンデンサやPTCサーミスタなどの電子部品の製造時の取扱い操作では崩壊することがなく、チタン酸バリウムの一次粒子が単に物理的に凝集しているだけで

はなく、一種の化学的結合も生じているものと考えられる。

【0017】そして、湿式反応の反応条件などを変化させることによって、得られるチタン酸バリウムの粒子径を任意にコントロールすることができる。

【0018】このようにして得られた真球状チタン酸バリウムは、そのままコンデンサ、PTCサーミスタなどの電子部品の原料、つまりエレクトロセラムミックスの原料として使用することができるが、これを仮焼して結晶形を立方晶または正方晶に変え、セラミックスの粒子形や粒界のよりコントロールしやすい、より好ましいエレクトロセラムミックス原料とすることができる。

【0019】すなわち、上記真球状チタン酸バリウムは、600℃以上で仮焼することによって、結晶形が疑似立方晶から立方晶または正方晶に変化し、結晶性が良く、上記のようにセラミックスの粒子径や粒界のよりコントロールしやすいものになるが、これらの立方晶または正方晶チタン酸バリウムは、仮焼前の真球状チタン酸バリウムが文字通り真球状であって、粒子間の接点が少ないので、仮焼によるシンタリングが少なく、仮焼前の真球状チタン酸バリウムの粒子径をほぼ維持して、粒度分布が狭く、かつ分散性が優れている。

【0020】また、上記真球状チタン酸バリウムを加圧下で再び反応（水熱反応）させると、より緻密な真球状チタン酸バリウムが得られ、セラミックスの粒子径や粒界のよりコントロールしやすいものとすることができる。

【0021】さらに、本発明において、真球状チタン酸バリウムを製造する際に、結晶核として、生成させる真球状チタン酸バリウムの粒子径より小さい粒子径のチタン酸バリウム粒子または他のペロブスカイト型化合物の粒子を入れておくことにより、内部に異粒子径粒子または異組成粒子を含有する真球状チタン酸バリウムを得ることができる。

【0022】このような真球状チタン酸バリウムの内部に含有された異粒子径粒子または異組成粒子は、セラミックスの電気的特性を向上させたり、焼成または仮焼による粒子の結晶性の向上を助長するので、真球状チタン酸バリウムの特性をより向上させる要因になる。

【0023】つぎに、本発明の真球状チタン酸バリウムを製造するにあたって使用する〔反応原料〕および〔反応方法〕について詳細に説明する。

【0024】〔反応原料〕について

本発明において、反応原料としてはチタン化合物およびバリウム化合物が使用され、反応時に過酸化水素が使用される。そこで、チタン化合物、バリウム化合物、過酸化水素の順に説明すると次の通りである。

【0025】チタン化合物としては、バリウム化合物とペロブスカイト型のチタン酸バリウムを生成するものであれば特に制約を受けることなく使用することができる

が、過酸化水素の水溶液に部分的に溶解するか、または完全に溶解するものが好ましく、また、生成するチタン酸バリウムに混入してその特性を低下させるような成分をできるだけ含有しないものが好ましい。

【0026】上記のような観点から、好ましいチタン化合物を例示すると、例えば、酸化チタン、水酸化チタンなどの無機チタン化合物や、シュウ酸チタン、チタンアルコキシドなどの有機チタン化合物があげられる。

【0027】工業的には、入手容易な酸化チタンや水酸化チタンが多用される。そして、水酸化チタンを用いるときは、その強熱減量を測定して水酸化チタン中の酸化チタン( $TiO_2$ )の重量を求め、その酸化チタン重量をバリウム化合物との湿式反応に際して量比の基準にするのが実務上好ましい。なお、強熱減量の測定にあたっては、1000℃で2時間加熱することを基準にするのが適している。

【0028】バリウム化合物としては、上記チタン化合物と反応してペロブスカイト型のチタン酸バリウムを生成するものであれば特に制約を受けることなく使用することができるが、通常は塩基性のバリウム化合物が使用される。

【0029】また、生成するチタン酸バリウムに混入してその特性を低下させるような成分をできるだけ含有しないものが好ましく、そのような観点から、好ましいバリウム化合物としては、例えば、水酸化バリウム、酸化バリウム、バリウムのアルコキシドなどがあげられる。

【0030】過酸化水素としては、特に限定されことなく各種のものを使用することができるが、通常は入手や取扱いの容易さなどから、市販の30%（重量%、以下同様）過酸化水素水、35%過酸化水素水、50%過酸化水素水、60%過酸化水素水などが使用される。

【0031】〔反応方法〕について

これらのチタン化合物、バリウム化合物、過酸化水素の添加順序に関して特に制限はないが、希薄濃度で反応する場合を除いて、バリウム化合物を添加する前に、チタン化合物と過酸化水素とを混合して反応させるのが好ましい。つまり、希薄濃度で反応する場合を除いて、バリウム化合物が存在する系に過酸化水素を添加すると、難溶性の酸化バリウム( $BaO_2$ )が生成して沈殿が生じ、反応に使用できなくなるからである。

【0032】過酸化水素の使用量は、チタン化合物（ただし、酸化チタンに換算する）に対する過酸化水素のモル比、つまり $H_2O_2/TiO_2$ （モル比）で0.1~1.0が好ましい。

【0033】過酸化水素の量が上記チタン化合物に対するモル比で1.0を超えて使用しても効果の増加がみられず、チタン化合物との反応時に分解するだけであり、不経済である。また、過酸化水素の量が上記チタン化合物に対するモル比で0.1より少ない場合は過酸化水素の添加による効果が充分に得られなくなる。

【0034】チタン化合物と過酸化水素とを混合すると、通常、反応してチタンの過酸化物を生じ、黄変する。この反応を完全に行ってチタンの過酸化物の完全溶解水溶液として使用することができるし、また、チタンの過酸化物を生じた懸濁溶液として使用することもできる。

【0035】例えば、水酸化チタンスラリー中の酸化チタン換算濃度が0.05~0.25mol/l程度の薄い場合は、過酸化水素をチタンに対するモル比で3倍以上混合すると、チタンの過酸化物の完全溶解水溶液となる。

【0036】しかし、水酸化チタンスラリー中の酸化チタン換算濃度が1mol/lのような濃い場合や、濃度にかかわらず結晶性酸化チタンを用いた場合には、過酸化水素の量をどのように変えても完全溶解水溶液とはならず、懸濁溶液となる。ただし、上記のようなチタンの過酸化物の完全溶解水溶液であっても、懸濁溶液であっても、真球状チタン酸バリウムを製造するのに支障はない。

【0037】過酸化水素の混合時の温度は常温でも構わないが、均質なチタンの過酸化物の完全溶解水溶液または懸濁溶液を比較的短時間で得るには、40~100℃に加熱するのが好ましい。

【0038】チタン化合物の酸化チタン換算濃度としては、バリウム化合物を添加した状態で、0.01~2.5mol/l、特に0.06~1mol/lが好ましい。上記濃度が2.5mol/lを超えると、粘性が高く攪拌するのが困難な状態になり、バリウム化合物と反応して得られるチタン酸バリウムは、粒子径が不均一なものになる。上記濃度が0.01mol/lより低い場合は、反応率が著しく低下する。

【0039】また、バリウム化合物との反応に先立ち、エレクトロセラミックス化する場合の特性の改善や焼結助剤用の添加剤として、0.01~10%の微量金属、非金属あるいはそれらの化合物を添加してもよい。

【0040】このようにして得られたチタンの過酸化物の完全溶解水溶液または懸濁溶液に対し、チタンに対するバリウムのモル比、つまり $Ba/Ti$ （モル比）が0.8~1.0、好ましくは1~3になるように、バリウム化合物を添加し均一に混合して反応させる。

【0041】この際、チタン化合物とバリウム化合物とが反応して疑似立方晶のペロブスカイト型チタン酸バリウムが生成するが、一次粒子の粒子径が0.005~0.1μmで二次粒子の粒子径が0.2~5μmの真球状チタン酸バリウムが得られるようにするには、チタン酸バリウムの生成反応が1時間以内、望ましくは4時間以内に完結しないように、チタンとバリウムのモル比、バリウム化合物の濃度、反応温度などを設定することが好ましい。

【0042】そして、得られる真球状チタン酸バリウムの粒子径をそろえ、粒度分布を狭くするには、チタン化合物とバリウム化合物との混合を反応が開始する温度以下の温度で行うことが好ましい。

【0043】さらに、上記チタン化合物とバリウム化合物との反応が4時間で完結する温度とその温度より50℃低い温度との間、望ましくは、反応が4時間で完結する温度とその温度より40℃低い温度との間で、0.1時間以上、望ましくは1時間以上熟成反応させることが好ましい。そして、熟成反応後、反応が4時間で完結する温度以上で反応させて反応を完結させるのが好ましい。なお、上記の反応が完結するとは、それ以上反応を続けてもX線回折によるチタン酸バリウムの積分強度が実質上変化しなくなった状態をいう。

【0044】通常、熟成反応は、40～100℃、好ましくは60～100℃で行われる。この熟成反応は、常圧または減圧下で行われる。例えば、この熟成反応を密閉容器を用いて加圧した状態で行うと、得られるチタン酸バリウムは0.1μm以下の微粒子になりやすく、また0.2μm以上になる場合でも球状でない粒子が入ってきて粒度分布の広いものとなり、本発明のような0.2～5μmの真球状チタン酸バリウムは得られない。この傾向は特に100℃以上で加圧反応させる場合に顕著になる。

【0045】なお、反応中は、反応系内に窒素をフローさせて、バリウム化合物と空気中の炭酸ガスなどの成分とが反応しないようにしておくことが好ましい。

【0046】上記のようにして、粒子径0.005～0.1μmの一次粒子で構成された粒子径0.2～5μmの真球状チタン酸バリウムが得られるが、本発明においては、この一次粒子の粒子径と二次粒子である真球状チタン酸バリウムの粒子径との間に、一次粒子の粒子径が真球状チタン酸バリウムの粒子径の1/3以下であることを要件としている。これは一次粒子の粒子径が二次粒子である真球状チタン酸バリウムの粒子径の1/3より大きくなると、真球性が損なわれ、分散性の良い真球状チタン酸バリウムが得られなくなるからである。特に一次粒子の粒子径が真球状チタン酸バリウムの粒子径の1/5以下であることが好ましい。

【0047】また、本発明においては、真球状チタン酸バリウムの粒子径を0.2～5μmに特定しているが、これは次の理由によるものである。すなわち、粒子径が0.2μmより小さい場合は分散性が悪く、例えば、セラミックス化する前の成形時にバインダーへの分散性が悪く、均一な成形体が得られにくい。また、粒子径が5μmより大きくなると、コンデンサ、PTCサーミスタなどの電子セラミックス部品の薄膜化、小型化という流れに適應できなくなる。

【0048】さらに、本発明においては、一次粒子の粒子径が0.005～0.1μmであることを要件として

いるが、これは次の理由によるものである。つまり、一次粒子径が0.005μmより小さいものは湿式法で得られないし、一次粒子径が0.1μmより大きくなると焼成や仮焼を行う際の温度が高くなり、シンタリングの少ない分散性の良いチタン酸バリウムを得ることが困難になる。

【0049】つぎに、チタン酸バリウムの粒子径や粒子形状をコントロールする因子について、事例にそって詳細に説明する。例えば、四塩化チタンの水溶液をアンモニア水で加水分解して得られた水酸化チタンケーキを用いて、酸化チタン濃度が0.312mol/lのスラリーを得る。このスラリーに過酸化水素水をH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>（モル比）=6.35で添加して混合し、60℃で2時間攪拌して懸濁溶液を得る。

【0050】この水溶液の温度を40℃まで下げ、この水溶液に水酸化バリウム・八水塩をBa/Ti（モル比）で1.4になるように添加して混合する。混合後、攪拌しながら、70℃で2時間熟成反応を行い、その後、100℃で4時間反応することによって平均粒子径1μmの真球状チタン酸バリウムを得る。

【0051】まず、溶液の濃度のチタン酸バリウム粒子の粒子径および粒子形状に及ぼす影響を上記反応例を引用しながら説明する。

【0052】溶液の濃度、特にバリウムイオン濃度が高くなるほど、粒子径は小さくなる傾向がある。

【0053】この反応例において、Ba/Ti（モル比）=1.4一定とすると、溶液中の酸化チタン換算濃度が0.312mol/lより高い濃度になれば、それに伴ってバリウムイオン濃度が増加するので、チタン酸バリウムの粒子径は上記反応例の1μmより小さくなる。逆に酸化チタン換算濃度が0.312mol/lより低濃度になれば、それに伴ってバリウムイオン濃度が減少するので、粒子径は1μmより大きくなる。

【0054】また、チタン化合物と過酸化水素との反応温度は、温度が高いほどチタン酸バリウムの粒子径が小さくなり、温度が低いほどチタン酸バリウムの粒子径が大きくなる。

【0055】具体的には、チタン化合物のスラリーと過酸化水素とを混合してチタンの過酸化物の完全溶解水溶液または懸濁溶液を作製するが、その際、チタン化合物のスラリーと過酸化水素を混合後、その溶液を20～100℃でエージングする。このエージング温度が高くなると粒子径は小さくなり、エージング温度が低くなると粒子径は大きくなる。

【0056】Ba/Ti（モル比）に関しては、その比が大きくなるほどバリウムイオン濃度が増大するので、チタン酸バリウムの粒子径は小さくなる傾向がある。

【0057】前記の反応例では、バリウム化合物の量をBa/Ti（モル比）=1.4にしているが、それより多くするとバリウムイオン濃度が増大し、反応速度が速



くなり、粒子形状は変化しないが粒子径が小さくなる。ただし、例えばBa/Ti (モル比) が1.0を超える極端に過剰のバリウムイオンの存在下では、チタン酸バリウムはもはや凝集体にならず、微粒子が生成する。

【0058】水酸化バリウムの量をBa/Ti (モル比) = 1.4より少なくすれば、バリウムイオン濃度が減少し、粒子形状は変化しないが粒子径は大きくなる。ただし、例えばBa/Ti (モル比) が0.8未満のあまりにも少ないバリウムイオンの存在下では、もはや反応自体が起こらない。

【0059】しかし、一時的にBa/Ti (モル比) が0.8未満であっても、反応終了時までBa/Ti (モル比) が0.8以上になるようにすれば真球状チタン酸バリウムを生成させることができる。

【0060】つぎに、熟成反応温度の粒子径に及ぼす影響について述べると、チタン化合物とバリウム化合物とが反応してチタン酸バリウムが生成しはじめる温度付近で長時間熟成反応させるほど粒子径は大きくなる。また、熟成反応温度が高くなるほど粒子径は小さくなる。

【0061】例えば、70℃より低い温度での熟成反応、例えば50℃で2時間熟成反応させるなど、反応速度が極端に遅くなるような温度で熟成反応し、その後、100℃まで昇温すると、得られるチタン酸バリウムは、20℃から100℃までできるだけ速く昇温して100℃で熟成反応して得られたチタン酸バリウムと同様に、平均粒子径0.6μmの真球状になる。すなわち、反応の進まないような低い温度での熟成反応は、してもしなくても同じ結果になるので、無意味なものとなる。

【0062】70℃より高い温度で熟成反応すると、反応速度が増大し、粒子形状は変化しないが粒子径は小さくなる。例えば、密閉容器を使用し、熟成反応温度を180℃程度まで高くすると、反応速度が速くなりすぎ、もはや凝集体を形成するような粒子形状は維持できなくなり、得られるチタン酸バリウムはすべて微粒子になってしまう。

【0063】また、前記反応例の場合より熟成反応温度を低くし、かつ熟成反応時間を長くし、60℃から70℃まで10時間かけて昇温して熟成反応させた後、100℃で4時間反応させて反応を完結させた場合、得られるチタン酸バリウムの粒子径は前記反応例の場合より大きくなり、平均粒子径が2.5μmになる。

【0064】上記のような反応原料および反応方法により、粒子径0.005~0.1μmの一次粒子で構成された粒子径0.2~5μmの粒度分布の狭い真球状チタン酸バリウムが得られる。

【0065】得られた真球状チタン酸バリウムは、通常、水洗、酸処理などにより、Ba/Ti (モル比) を0.95~1.05、好ましくは0.99~1.02に調整されて使用される。

【0066】上記真球状チタン酸バリウムは、形状が真

球状であるので、分散性が優れており、また、熟成反応温度、チタン化合物の濃度、Ba/Ti (モル比) などを選定することによって、その粒子径を任意にコントロールすることができるので、コンデンサ、PTCサーミスタなどの電子部品の小型化、高性能化に伴う、目的に応じた粒子径にコントロールすることができ、かつ高分散性であるという要求に対して充分に対応することができる。

【0067】つぎに、上記粒子径0.005~0.1μmの一次粒子で構成された0.2~5μmの真球状チタン酸バリウムを〔仮焼して得られる立方晶チタン酸バリウムおよび正方晶チタン酸バリウム〕、上記粒子径0.005~0.1μmの一次粒子で構成された0.2~5μmの真球状チタン酸バリウムを〔加圧下で再び反応させて得られる緻密な真球状チタン酸バリウム〕および本発明を適用した〔内部に異粒子形粒子または異組成粒子を含有する真球状チタン酸バリウム〕について説明する。

【0068】〔仮焼して得られる立方晶チタン酸バリウムおよび正方晶チタン酸バリウム〕本発明によって得られる真球状チタン酸バリウムは、そのままだでもエレクトロセラミックスの原料として使用することができるが、一次粒子が凝集した状態のものであり、また、結晶形は疑似立方晶である。

【0069】そこで、これを600℃以上で仮焼すると、結晶形が立方晶または正方晶に変化し、結晶性が良く、セラミックスの粒子径や粒界のよりコントロールしやすいチタン酸バリウムが得られる。

【0070】例えば、この真球状チタン酸バリウムを600~1100℃で仮焼すると、真球状チタン酸バリウムの粒子径および形状を維持したシンタリングの少ない分散性の良好な立方晶または正方晶の球状チタン酸バリウムが得られる。

【0071】また、900~1300℃で仮焼すると、正方晶チタン酸バリウムが得られる。この場合、温度が低く、粒子径が大きいと球状になる。そして、粒子径が小さかったり、高温で仮焼すると直方体状単結晶粉末となる。

【0072】上記のような仮焼によって、チタン酸バリウムは高密度な結晶性の良いものになり、セラミックスにした場合、その粒子径、粒界がよりコントロールしやすい、エレクトロセラミックス原料になる。

【0073】そして、これらの立方晶チタン酸バリウムおよび正方晶チタン酸バリウムは、仮焼前の真球状チタン酸バリウムの形状が文字通り真球状であって、粒子間の接点が少ないため、仮焼によるシンタリングが少なく、したがって、仮焼前の粒子径をほぼ維持していて、粒度分布が狭く、分散性が優れている。

【0074】このように、これらの立方晶チタン酸バリウムや正方晶チタン酸バリウムは、仮焼前の真球状チタ

## 1.1

ン酸バリウムの特徴である目的に応じて粒子径をコントロールすることができ、高分散性であるという特性を保持して、従来の湿式法で得られたチタン酸バリウムを仮焼したものに比べて、有用性が高い。

【0075】〔加圧下で再び反応させて得られる緻密な真球状チタン酸バリウム〕本発明の粒子径0.005~0.1 $\mu$ mの一次粒子で構成された0.2~5 $\mu$ mの真球状チタン酸バリウムを加圧下で再び反応（水熱反応）させると、より緻密な真球状チタン酸バリウムを得ることができる。

【0076】このような加圧下での水熱反応は、単離した真球状チタン酸バリウムに対して行うことができるし、単離することなく常圧下での真球状チタン酸バリウムの製造に引き続いて行うこともできる。

【0077】そして、上記加圧下での水熱反応時にバリウム化合物を加えると、一次粒子の成長を促進する作用がある。このような一次粒子の成長した真球状チタン酸バリウムは、添加剤を粒界に配置したセラミックスを得る場合に好適な原料となる。

【0078】上記のような加圧下での水熱反応で得られたチタン酸バリウムは、そのまま使用することができるが、また、仮焼して仮焼粉としてから使用することもできる。

【0079】上記のような加圧下での水熱反応で得られた真球状チタン酸バリウムは、より緻密であり、セラミックスの粒子径や粒界をよりコントロールしやすく、その結果、セラミックスの密度向上、耐電圧の向上、さらには機械的強度の向上などをより容易に達成することができる。

【0080】〔内部に異粒子径粒子または異組成粒子を含有する真球状チタン酸バリウム〕さらに、本発明の方法を適用することにより、内部に異粒子径粒子または異組成粒子を含有した真球状チタン酸バリウムを製造することができる。

【0081】例えば、粒子径が0.1 $\mu$ m以上で、目的とする生成粒子の粒子径より小さい結晶性の良い正方晶チタン酸バリウムを使用し、この正方晶チタン酸バリウムを結晶核として、本発明の方法を適用し、内部に異粒子径の正方晶チタン酸バリウム粒子を含有する真球状チタン酸バリウムを製造することができる。そして、この内部に正方晶チタン酸バリウム粒子を含有する真球状チタン酸バリウムを仮焼することにより、正方晶立方体状チタン酸バリウムをより容易に得ることができる。

【0082】また、目的とする生成粒子の粒子径より小さい粒子径のチタン酸ストロンチウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどの高温焼結性でコンデンサ、PTCサーミスタなどの電気的特性の改善に寄与するペロブスカイト化合物を結晶核として、本発明の方法を適用し、内部にチタン酸ストロンチウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどの

## 1.2

異組成粒子を含有する真球状チタン酸バリウムを製造することができる。

【0083】そして、この内部に異組成粒子を含有する真球状チタン酸バリウムを焼成することによって、結晶核となっている異組成粒子とチタン酸バリウムとを反応させながら、低温焼結させることが可能になり、高温焼結性の異組成粒子に基づくチタン酸バリウムの電気的特性の改善を低温焼結で行うことができるようになる。

【0084】これらの異粒子径粒子または異組成粒子を内部に含有する真球状チタン酸バリウムは、固相法で得られた良結晶性の異粒子径粒子や異組成粒子、または湿式法で得られた粒子を仮焼して得られた良結晶性の異粒子径粒子または異組成粒子を、チタンアルコキシド、チタン塩の水溶液、またはこれらを加水分解して得られる水酸化チタン、酸化チタンなどに添加して混合し、その後、過酸化水素、バリウム化合物を混合し、反応させて得られる。

【0085】このように本発明の方法を適用して得られた異粒子径粒子または異組成粒子を含有する真球状チタン酸バリウムは、粒度分布が狭く、かつ高分散性であるという本発明の真球状チタン酸バリウムの特徴を兼ね備えている。

【0086】上記の内部に異粒子径粒子または異組成粒子を含有する真球状チタン酸バリウムの製造にあたって、過酸化水素は、チタンアルコキシドやチタン塩の水溶液に直接添加してもよいし、また、それらの加水分解後に添加してもよい。すなわち、バリウム化合物を混合して反応させる前ならば、どの段階で添加混合してもよい。

【0087】異粒子径粒子または異組成粒子の混合は、チタンアルコキシドやチタン塩の水溶液の加水分解前に行うのが好ましい。これは、加水分解前に添加しておき、加水分解によって、それらの粒子表面に水酸化チタンを付着させ、バリウム化合物との反応によって、それらの異粒子径粒子または異組成粒子が確実にチタン酸バリウムの内部に取り込まれるようにすることができるという理由によるものである。また、異粒子径粒子や異組成粒子は混合前に湿式で充分に分散させておくことが好ましい。

【0088】上記正方晶チタン酸バリウムを内部に含有する真球状チタン酸バリウムの製造にあたって使用される正方晶チタン酸バリウムとしては、必ずしも制約されることはないが、本発明の真球状チタン酸バリウムを仮焼して得られた正方晶立方体状チタン酸バリウムや、焼成法やオートクレーブ法などによって得られる粒度分布の狭いものを用いることが好ましい。

【0089】

【発明の効果】本発明の真球状チタン酸バリウムは、目的に応じて粒子径をコントロールすることができ、かつ真球状で分散性が優れている。

## 13

【0090】したがって、本発明の真球状チタン酸バリウムは、コンデンサ、PTCサーミスタ、圧電体などの電子部品の小型化、高性能化に伴ってチタン酸バリウムに要求されるようになってきた「目的に応じた粒子径にコントロールすることができ、かつ高分散性である」という要求に対して充分に対応することができる。

【0091】本発明の真球状チタン酸バリウムは、そのままだでも上記コンデンサ、PTCサーミスタなどの電子部品の原料として使用することができるが、本発明の真球状チタン酸バリウムを仮焼すると、シンタリングが少なく、仮焼前の真球状チタン酸バリウムの粒子径と形状を保った、粒度分布が狭く、かつ高分散性の立方晶球状チタン酸バリウムまたは正方晶球状チタン酸バリウムが得られる。

【0092】これらの球状チタン酸バリウムは、従来の固相法や湿式法で得られたチタン酸バリウムに比べて、粒度分布が狭く、かつ球状であるため、成形時の空気連行量が少なく、したがってラミネーションの発生が抑制され、均一かつ高密度化した成形体を得ることが可能になり、また、焼結体の最終到達密度も大幅に向上する。

【0093】したがって、上記球状チタン酸バリウムを用いることにより、粒子径のそろった誘電特性の優れたコンデンサを得ることができる。さらに、前記真球状チタン酸バリウムを高温で仮焼することにより、シンタリングが少なく、粒度分布の狭い、正方晶立方体状チタン酸バリウムを得ることができる。

【0094】この正方晶立方体状チタン酸バリウムは、上記球状チタン酸バリウムよりさらによく締まった高密度のチタン酸バリウムであるため、セラミックスの粒子径および粒界を厳密にコントロールすることがより容易に行い得るので、この正方晶立方体状チタン酸バリウムを用いることによって、誘電特性のより優れたコンデンサ、PTCサーミスタなどを得ることができる。

【0095】また、内部に異粒子径の正方晶チタン酸バリウムを含有する真球状チタン酸バリウムを仮焼することにより、さらに容易に粒子径のそろった正方晶立方体状チタン酸バリウムを得ることができ、上記のような誘電特性の優れたコンデンサ、PTCサーミスタなどをより容易に得ることができる。

【0096】また、チタン酸ストロンチウム、ジルコン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸バリウムなどの高温焼結性の異組成粒子を内部に含有する真球状チタン酸バリウムを焼成することによって、チタン酸バリウムと異組成粒子とを反応させながら、低温焼結させることが可能になり、コンデンサ、PTCサーミスタなどの電気的特性の改善をより容易に行うことができる。

【0097】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0098】実施例1

## 14

四塩化チタン水溶液（大阪チタニウム社製、チタン16、4%含有）を5%アンモニア水で加水分解し、得られた水酸化チタンゲルをろ過・水洗し、強熱減量による換算重量で酸化チタン濃度が12.3%の水酸化チタンケーキ〔I〕を得た。

【0099】この水酸化チタンケーキ〔I〕200gを水654gに均一に分散した水溶液に30%過酸化水素水を221g添加した。このときの酸化チタンに対する過酸化水素のモル比〔以下、「 $H_2O_2/TiO_2$ （モル比）」で示す〕は6.34であった。また、得られたスラリー中の酸化チタン濃度は30%過酸化水素水の70%を水と計算して0.312mol/lであった。

【0100】得られたスラリーを60℃で2時間均一に混合し、懸濁溶液〔II〕を得た。この懸濁溶液を自然冷却により40℃まで下げ、この懸濁溶液に水酸化バリウム・八水塩136g〔 $Ba/Ti$ （モル比）=1.4〕を添加し、窒素フローしながら100℃まで0.5時間で昇温し、還流しながら4時間反応させた。

【0101】この反応により製造されたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03 $\mu m$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.77 $\mu m$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.70 $\mu m$ であった。

【0102】図1は、この実施例1により製造されたチタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真である。この図1に示すように、実施例1により製造されたチタン酸バリウムは、3万倍に拡大した場合でも粒子形状の真球性が高く、また、その粒子径もほぼ均一であり、粒度分布の狭いことがわかる。

【0103】実施例2

実施例1で作製した水酸化チタンケーキ〔I〕200gを水217gで均一に分散した水溶液に、30%過酸化水素水を820g〔 $H_2O_2/TiO_2$ （モル比）=10.0〕添加し、実施例1と同様に酸化チタン濃度が0.312mol/lのスラリーを得た。

【0104】得られたスラリーを20℃で2時間均一に混合し、懸濁溶液を得た。この懸濁溶液に水酸化バリウム・八水塩136g〔 $Ba/Ti$ （モル比）=1.4〕を添加し、20℃から100℃まで0.75時間で昇温し、還流しながら4時間反応させた。

【0105】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03 $\mu m$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.69~1.03 $\mu m$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.86 $\mu m$ であった。

【0106】実施例3

実施例1で作製した水酸化チタンケーキ〔I〕200gを水751gで均一に分散した水溶液に、30%過酸化水素水を82g〔 $H_2O_2/TiO_2$ （モル比）=2.35〕添加し、実施例1と同様に酸化チタン濃度が0.

## 15

312mol/lのスラリーを得た。

【0107】得られたスラリーを60℃で2時間均一に混合し、懸濁溶液を得た。この懸濁溶液を40℃まで冷却した後、その中に水酸化バリウム・八水塩136g〔Ba/Ti (モル比)=1.4〕を添加し、窒素フローしながら100℃まで0.5時間で昇温し、還流しながら4時間反応させた。

【0108】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03μmの一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.58~0.70μmで、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.64μmであった。

## 【0109】実施例4

実施例1で作製した水酸化チタンケーキ〔I〕200gを水80gで均一に分散した水溶液に、30%過酸化水素水を221g〔H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (モル比)=6.35〕を添加し、酸化チタン濃度が0.75mol/lのスラリーを得た。

【0110】得られたスラリーを20℃で2時間均一に混合し、懸濁溶液〔III〕を得た。この懸濁溶液に水酸化バリウム・八水塩116g〔Ba/Ti (モル比)=1.2〕を添加し、20℃から100℃まで0.75時間で昇温し、還流しながら4時間反応させた。

【0111】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03μmの一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.27~0.43μmで、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.35μmであった。

【0112】図2はこの実施例4により製造された真球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真であり、図3は実施例4により製造された真球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率10万倍の電子顕微鏡写真である。

【0113】この実施例4の真球状チタン酸バリウムは、10万倍に拡大した場合でも粒子形状の真球性が高く、またその粒子径もほぼ均一であり、粒度分布の狭いことがわかる。

## 【0114】実施例5

実施例4で作製したものと同様の懸濁溶液〔III〕に水酸化バリウム・八水塩194g〔Ba/Ti (モル比)=2.0〕を添加し、その後、実施例4と同様の操作を行ってチタン酸バリウムを得た。

【0115】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03μmの一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.15~0.25μmで、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.20μmであった。

## 【0116】実施例6

実施例1で作製した水酸化チタンケーキ〔I〕100gを水2295gで均一に分散した水溶液に、30%過酸

## 16

化水素水を111g〔H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (モル比)=6.35〕を添加し、酸化チタン濃度が0.06mol/lのスラリーを得た。

【0117】得られたスラリーを20℃で2時間均一に混合し、チタンの過酸化物の完全溶解水溶液を得た。この水溶液に水酸化バリウム・八水塩194g〔Ba/Ti (モル比)=4.0〕を添加し、20℃から100℃まで0.75時間で昇温し、還流しながら4時間反応させた。

【0118】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03μmの一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.45~0.83μmで、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.64μmであった。

## 【0119】実施例7

実施例1で作製したものと同様の懸濁溶液〔II〕に20℃で水酸化バリウム・八水塩136g〔Ba/Ti (モル比)=1.4〕を添加し、60℃まで0.25時間で昇温し、60℃で3時間熟成反応した後、100℃まで0.5時間で昇温し、100℃で還流しながら4時間反応させた。

【0120】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03μmの一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.77μmで、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.70μmであった。

## 【0121】実施例8

実施例1で作製したものと同様の懸濁溶液〔II〕に20℃で水酸化バリウム・八水塩136g〔Ba/Ti (モル比)=1.4〕を添加し、80℃まで0.5時間で昇温し、80℃で3時間熟成反応した後、100℃まで0.25時間で昇温し、100℃で還流しながら4時間反応させた。

【0122】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03μmの一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が1.22~1.82μmで、粒度分布が狭く、平均粒子径は1.52μmであった。

## 【0123】実施例9

実施例1で作製したものと同様の懸濁溶液〔II〕に20℃で水酸化バリウム・八水塩96g〔Ba/Ti (モル比)=0.99〕を添加し、80℃まで0.5時間で昇温し、80℃で3時間熟成反応した後、さらに水酸化バリウム・八水塩42g〔Ba/Ti (モル比)=0.41〕を添加し、80℃から100℃まで0.25時間で昇温し、100℃で還流しながら6時間反応させた。添加した水酸化バリウム・八水塩の総量は138gで、これはチタンに対するバリウムのモル比、つまり〔Ba/Ti (モル比)〕で1.4に相当する。

【0124】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.

0.3~0.1  $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.34~0.62  $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.48  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0125】実施例10

実施例1で作製したものと同様の懸濁溶液〔II〕を自然冷却により40℃まで下げた後、その中に水酸化バリウム・八水塩87g〔Ba/Ti（モル比）=0.9〕を添加し、窒素フローしながら80℃まで0.5時間で昇温し、2時間熟成反応した後、さらに水酸化バリウム・八水塩49g〔Ba/Ti（モル比）=0.5〕を添加し、すぐに100℃まで昇温し、4時間還流しながら反応させた。

【0126】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.03~0.1  $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.77  $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.70  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0127】比較例1

実施例1で作製した水酸化チタンケーキ〔I〕200gを水809gで均一に分散し、酸化チタン濃度を0.312mol/lにし、この水溶液に水酸化バリウム・八水塩136g〔Ba/Ti（モル比）=1.4〕を20℃で添加し、窒素フローしながら60℃まで0.25時間で昇温し、60℃で3時間熟成反応した後、100℃まで0.25時間で昇温し、100℃で還流しながら4時間反応させた。

【0128】このようにして得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03  $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.14~0.42  $\mu\text{m}$ で、平均粒子径は0.28  $\mu\text{m}$ であったが、粒子径が一定しておらず、形状がいびつで真球にはほど遠かった。

【0129】図4は、この比較例1により製造されたチタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真である。この図4に示すように、比較例1により製造されたチタン酸バリウムは、粒子径が一定しておらず、形状がいびつで真球にはほど遠かった。

#### 【0130】比較例2

実施例1で作製した水酸化チタンケーキ〔I〕200gを水809gで均一に分散し、酸化チタンの濃度を0.312mol/lにした。

【0131】この水溶液に20℃で水酸化バリウム・八水塩136g〔Ba/Ti（モル比）=1.4〕を添加し、窒素フローしながら100℃まで0.5時間で昇温し、100℃で還流しながら4時間反応させた。

【0132】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03  $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.08~0.16  $\mu\text{m}$ で、その平均粒子径は0.12

$\mu\text{m}$ であったが、形状がいびつで真球にはほど遠かった。

#### 【0133】実施例11

実施例1で作製したものと同様の懸濁溶液〔II〕に20℃で水酸化バリウム・八水塩136g〔Ba/Ti（モル比）=1.4〕を添加し、100℃まで0.75時間かけて等速で昇温し、常圧下、100℃で4時間熟成反応した後、密閉容器に入れ、加圧下で180℃まで1時間で昇温し、4時間反応させた。

【0134】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.05~0.1  $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.77  $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.70  $\mu\text{m}$ であった。また、この凝集体は極めて緻密であった。

#### 【0135】実施例12

実施例1で作製したものと同様の懸濁溶液〔II〕に20℃で水酸化バリウム・八水塩136g〔Ba/Ti（モル比）=1.4〕を添加し、100℃まで0.75時間で昇温し、その後、100℃で4時間反応させた。

【0136】得られたチタン酸バリウムを、ろ過・水洗し、その後、再び1000gの水でスラリー化し、このスラリーに水酸化バリウム・八水塩200gを添加して混合した後、密閉容器に入れ、180℃まで1時間で昇温し、その後、180℃で4時間反応させた。

【0137】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.05~0.1  $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.77  $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.70  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0138】実施例13

四塩化チタン水溶液500g（チタン16.4%含有）に尿素410gと水4000gを添加して混合した後、昇温し、還流しながら4時間加水分解を行い、アナターゼ構造を持つ微粒子含水酸化チタンのスラリーを得た。

【0139】得られたスラリーをろ過・水洗し、強熱減量による換算重量で酸化チタン濃度が21.0%のアナターゼ型含水酸化チタンケーキを得た。

【0140】このアナターゼ型含水酸化チタンケーキ200gを水1228gで均一に分散した水溶液に、30%過酸化水素水を420g〔H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>（モル比）=7.06〕添加した。得られたスラリー中の酸化チタンの濃度は30%過酸化水素水の70%を水と計算して0.312mol/lであった。

【0141】得られたスラリーを60℃で2時間均一に混合して懸濁溶液を得た。この懸濁溶液に水酸化バリウム・八水塩231.9g〔Ba/Ti（モル比）=1.4〕を添加し、100℃で還流しながら6時間反応させた。

【0142】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.

0.1~0.03 $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.77 $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.70 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0143】実施例14

四塩化チタン水溶液500g(チタン16.4%含有)に水3904gと30%過酸化水素水137g( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ (モル比)=2.35)を添加し、2時間均一に混合した後、アンモニア水により加水分解を行い、得られた水酸化チタンを $\gamma$ -過渡・水洗し、強熱減量による換算重量で酸化チタン濃度が13.0%の水酸化チタンケーキ(黄色)を得た。

【0144】この水酸化チタンケーキ200gを水836gで均一に分散した水溶液に、30%過酸化水素水を43g( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ (モル比)=1.18)添加した。得られたスラリー中の酸化チタン濃度は0.312mol/lであった。

【0145】得られたスラリーを60℃で2時間均一に混合して懸濁溶液を得た。この懸濁溶液に水酸化バリウム・八水塩143.5g( $\text{Ba}/\text{Ti}$ (モル比)=1.4)を添加し、100℃で反応させた。

【0146】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.77 $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.70 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0147】実施例15

チタンイソプロポキシド102.4gに蒸留水1000gを徐々に滴下して加水分解を行い、その中に30%過酸化水素水を172g( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ (モル比)=7.06)添加し、酸化チタン濃度を0.312mol/lとした。この水溶液を60℃に昇温し、2時間混合して懸濁溶液を得た。

【0148】得られた懸濁溶液に水酸化バリウム・八水塩159g( $\text{Ba}/\text{Ti}$ (モル比)=1.4)を20℃で徐々に添加し、20℃から100℃まで0.75時間で昇温し、4時間還流を行った。

【0149】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.44~0.60 $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.52 $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0150】実施例16

実施例1で得られた平均粒子径0.70 $\mu\text{m}$ の真球状チタン酸バリウムを $\gamma$ -過渡し、3000gの水で水洗した後、1500gの水でスラリー化させ、60℃まで1時間で昇温し、酢酸10mlを添加してpHを8.50に調整し60℃で1時間攪拌した後、 $\gamma$ -過渡し、3000gの水で水洗した後、乾燥した。

【0151】この処理の結果、チタン酸バリウムのチタ

ンに対するバリウムのモル比は1.005になった。なお、このモル比は、けい光X線測定によって決定された値であり、以下、仮焼粉末のチタンに対するバリウムのモル比は、けい光X線測定によって決定された値である。

【0152】得られたチタン酸バリウム粉末をらいかい機で1時間粉碎し、1000℃で仮焼をした。

【0153】上記仮焼によって得られたチタン酸バリウムは、緻密で、かつシンタリングがなく、電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.49~0.91 $\mu\text{m}$ で、平均粒子径が0.70 $\mu\text{m}$ の正方晶立方体状チタン酸バリウムであった。

#### 【0154】実施例17

実施例1で得られた真球状チタン酸バリウム100gを $\gamma$ -過渡、乾燥した後、再び水1000gでスラリー化した後、60℃に昇温し、その後、酢酸5mlを添加してpHを8.80に調整し、1時間60℃で熟成反応し、その後、 $\gamma$ -過渡し、1000gの水で水洗した後、乾燥した。この処理の結果、チタン酸バリウムのチタンに対するバリウムのモル比は1.018になった。

【0155】得られた粉末を20℃~1100℃まで3時間で等速昇温し、1100℃で2時間仮焼した後、20℃まで3時間等速降温した。

【0156】上記仮焼によって得られたチタン酸バリウムは、シンタリングのない、電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.49~0.91 $\mu\text{m}$ で、平均粒子径0.70 $\mu\text{m}$ の正方晶立方体状チタン酸バリウムであった。

【0157】図5はこの実施例17により製造された正方晶立方体状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率1万倍の電子顕微鏡であり、図6は実施例17により製造された正方晶立方体状チタン酸バリウムの倍率2万倍の電子顕微鏡写真である。この図5~6に示すように、実施例17により製造された正方晶立方体状チタン酸バリウムは、形状が立方体状であり、粒子径がほぼ均一であった。

#### 【0158】実施例18

四塩化チタン水溶液に、含有チタンの重量に対してイットリウム分が1%の硝酸イットリウムを添加した後、アンモニア水で加水分解を行い、得られたイットリウム含有水酸化チタンゲルを $\gamma$ -過渡・水洗し、強熱減量による換算重量で酸化チタン濃度が12.3%のイットリウム含有水酸化チタンケーキを得た。

【0159】得られたイットリウム含有水酸化チタンケーキ200gを水654gで均一に分散した水溶液に、30%過酸化水素水を221g( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ (モル比)=6.35)添加し、以下、実施例1と同様に反応を行った。

【0160】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝

10

20

30

40

50



## 21

集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.63~0.94 $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.78 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0161】実施例19

実施例1で作製した水酸化チタンケーキ〔1〕200gを水600gとイソプロピルアルコール54gとで均一に分散した水溶液に、30%過酸化水素水を221g〔 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  (モル比)=6.35〕添加し、その後、実施例1と同様に反応を行った。

【0162】得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.01~0.03 $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、その電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.50~0.74 $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.62 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0163】実施例20

本発明により過酸化水素を用いることによって製造された電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.85~1.05 $\mu\text{m}$ で平均粒子径0.95 $\mu\text{m}$ の真球状チタン酸バリウムを $\text{H}_2\text{O}_2$ で過乾燥した後、20℃から100℃まで3時間で等速昇温し、800℃で2時間仮焼した後、20℃まで3時間で降温した。

【0164】上記仮焼によって得られたチタン酸バリウムは、シンタリングがなく、仮焼前の粒子径を維持した平均粒子径0.95 $\mu\text{m}$ の立方晶球状チタン酸バリウムであり、この立方晶球状チタン酸バリウムは粒度分布が狭く、分散性が優れていた。

【0165】図7は、この実施例20により製造された立方晶球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真である。この実施例20の立方晶球状チタン酸バリウムは、図7に示すように、3万倍に拡大した場合でも、粒子形状の真球性が高く、粒子径もほぼ均一であった。

## 【0166】実施例21

四塩化チタン水溶液200g (チタン16.4%含有)に水600gと30%過酸化水素水233g〔 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  (モル比)=3.00〕を添加し、混合した後、平均粒子径0.2 $\mu\text{m}$ の正方晶チタン酸バリウム80gを添加し、3時間攪拌して混合した。

【0167】つぎに、144gの尿素を添加し、20℃~100℃まで0.5時間で等速昇温した後、100℃で4時間還流しながら熱加水分解反応を行った。

【0168】反応後、スラリーの $\text{H}_2\text{O}_2$ ・水洗を繰り返し、得られたチタン酸バリウム含有水酸化チタンケーキに1200gの水を加えて攪拌し、その中に水酸化バリウム・八水塩302g〔 $\text{Ba}/\text{Ti}$  (モル比)=1.4〕を添加し、窒素フローしながら50℃で2時間熟成反応した後、100℃で還流しながら4時間反応させた。

【0169】得られたチタン酸バリウムは、内部に含有させた正方晶チタン酸バリウム以外は粒子径0.03~

## 22

0.1 $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、この凝集体は結晶性が優れ、電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.20~0.36 $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.28 $\mu\text{m}$ であった。

【0170】図8は、この実施例21により製造された真球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率5万倍の電子顕微鏡写真である。この図8に示すように、実施例21により製造された真球状チタン酸バリウムは、5万倍に拡大した場合でも粒子形状の真球性が高く、また、その粒子径もほぼ均一であり、粒度分布の狭いことがわかる。

## 【0171】実施例22

四塩化チタン水溶液200g (チタン16.4%含有)に水600gを添加し、1時間均一に混合した後、平均粒子径0.8 $\mu\text{m}$ の正方晶チタン酸バリウム80gを添加し、3時間攪拌して混合した。

【0172】つぎに、5%アンモニア水を液のpHが7になるまで徐々に添加し、その後、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ・水洗を繰り返し、得られたチタン酸バリウム含有水酸化チタンケーキに1000gの水を加えて攪拌し、その後、30%過酸化水素水を200g〔 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  (モル比)=2.58〕添加し60℃で2時間攪拌した。

【0173】得られたスラリーを20℃まで冷却した後、その中に水酸化バリウム・八水塩302g〔 $\text{Ba}/\text{Ti}$  (モル比)=1.4〕を添加し、窒素フローしながら60℃で2時間熟成反応した後、100℃で還流しながら4時間反応させた。

【0174】得られたチタン酸バリウムは、内部に含有させた正方晶チタン酸バリウム以外は粒子径0.03~0.1 $\mu\text{m}$ の一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、この凝集体は結晶性に優れ、電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.78~1.06 $\mu\text{m}$ で、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.92 $\mu\text{m}$ であった。

## 【0175】比較例3

実施例1で作製したものと同様の懸濁溶液〔II〕に20℃で水酸化バリウム・八水塩136g〔 $\text{Ba}/\text{Ti}$  (モル比)=1.4〕を添加し、密閉容器中で180℃まで0.75時間で等速昇温し、その後、180℃で4時間反応させた。得られたチタン酸バリウムは、粒子径0.02~0.1 $\mu\text{m}$ の微粒子であった。

## 【0176】実施例23

四塩化チタン水溶液200g (チタン=16.4%含有)に水600gを添加し、1時間均一に混合した後、固相法で製造された平均粒子径0.8 $\mu\text{m}$ のジルコン酸バリウム80gを添加し、3時間攪拌して混合した。

【0177】つぎに、5%アンモニウム水を液のpHが7になるまで徐々に添加し、その後、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ・水洗を繰り返し、得られたジルコン酸バリウム含有酸化チタンケーキに1000gの水を加えて攪拌した後、30%過酸化水素水を200g〔 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$  (モル比)=

2.58) 添加し、60℃で2時間攪拌した。

【0178】得られたスラリーを20℃まで冷却した後、その中に水酸化バリウム・八水塩302g〔Ba/Ti(モル比)=1.4〕を添加し、窒素フローしながら60℃で2時間熟成反応した後、100℃で還流しながら4時間反応させた。

【0179】得られたジルコン酸バリウム含有チタン酸バリウムは、内部に含有させたジルコン酸バリウム以外は粒子径0.03~0.1μmの一次粒子で構成された真球状の凝集体であり、この凝集体は結晶性に優れ、電子顕微鏡観察による90%個数分布粒子径が0.78~1.06μmで、粒度分布が狭く、平均粒子径は0.92μmであった。

#### 【0180】比較例4

湿式法により製造された市販のチタン酸バリウムを電子顕微鏡により観察したところ、その平均粒子径は0.1μmであり、シンタリングが多く、陥没粒子のみられる不均一形粒子であった。

【0181】図9は、この比較例4のチタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率10万倍の電子顕微鏡写真である。図9に示すように、この比較例4のチタン酸バリウムは、シンタリングが多く、粒子形が不均一であることがわかる。

#### 【0182】比較例5

固相法により製造された市販のチタン酸バリウムを電子顕微鏡により観察したところ、その平均粒子径は0.8μmであり、シンタリングが多く、正方晶チタン酸バリウムであるが、形状が不定で粒度分布の広い粒子であった。

【0183】図10は、比較例5のチタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率1万倍の電子顕微鏡写真である。この図10と、図5(図5は本発明の実施例17により製造された正方晶立方体状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率1万倍の電子顕微鏡写真である)とを比較すれば明かなように、本発明の実施例17により製造され

た正方晶立方体状チタン酸バリウムは、固相法により製造された市販の正方晶チタン酸バリウムに比べて、形状、粒度分布、シンタリングの少なさなどのいずれの点においても優れた特徴を示している。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1により製造された真球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例4により製造された真球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例4により製造された真球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率10万倍の電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例1により製造されたチタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真である。

【図5】実施例17により製造された正方晶立方体状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率1万倍の電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例17により製造された正方晶立方体状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率2万倍の電子顕微鏡写真である。

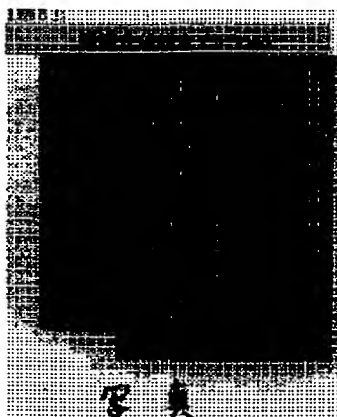
【図7】実施例20により製造された立方晶球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率3万倍の電子顕微鏡写真である。

【図8】実施例21により製造された真球状チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率5万倍の電子顕微鏡写真である。

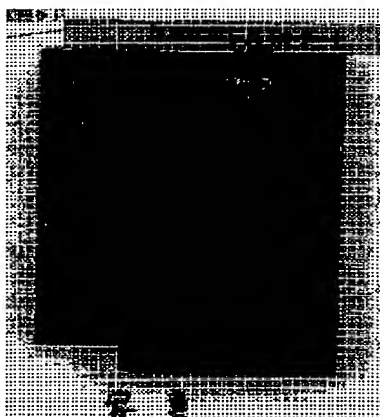
【図9】比較例4の湿式法により製造された市販のチタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率10万倍の電子顕微鏡写真である。

【図10】比較例5の固相法により製造された市販の正方晶チタン酸バリウムの粒子構造を示す倍率1万倍の電子顕微鏡写真である。

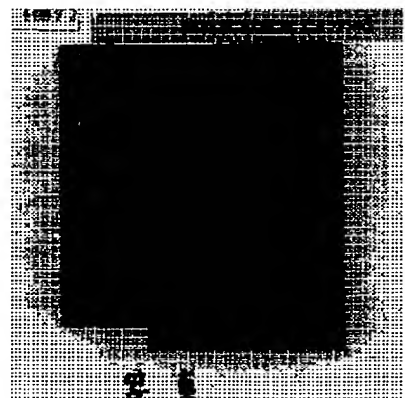
【図3】



【図5】

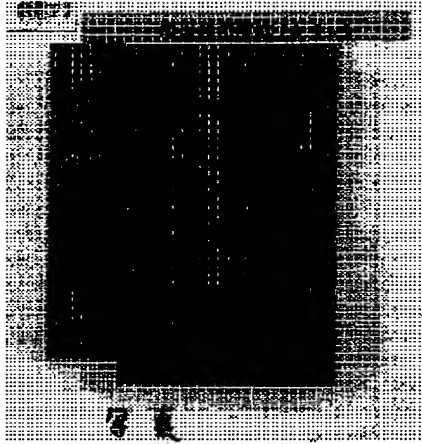


【図7】

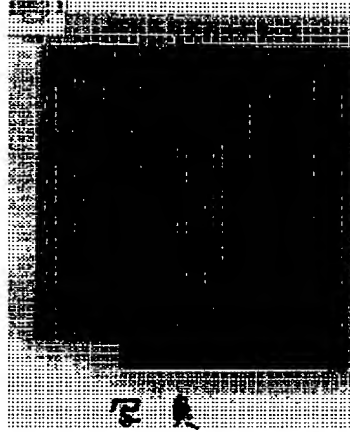




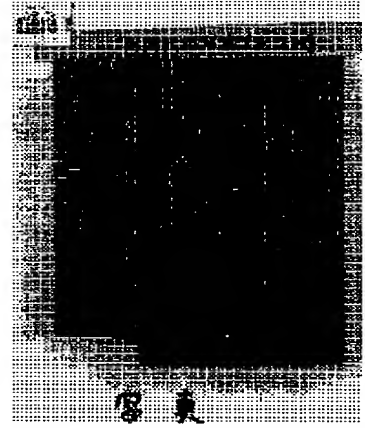
【図1】



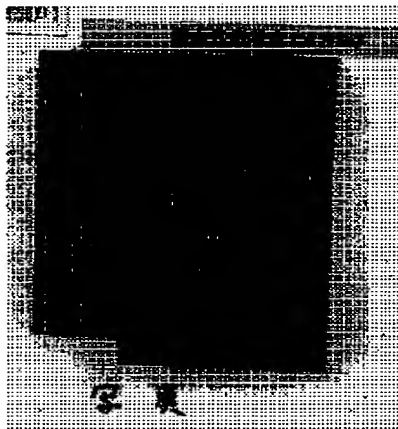
【図2】



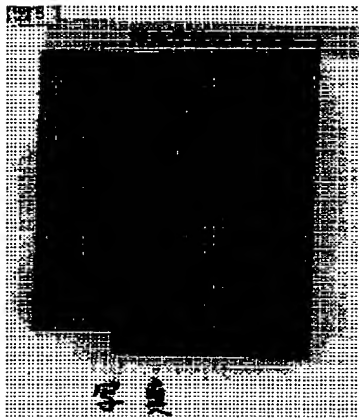
【図4】



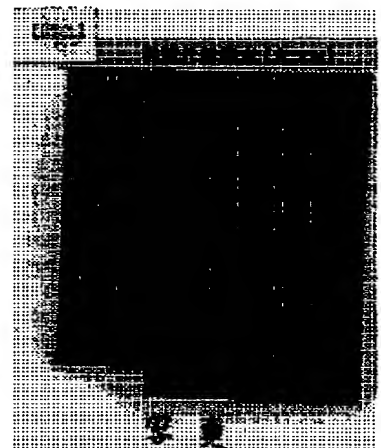
【図6】



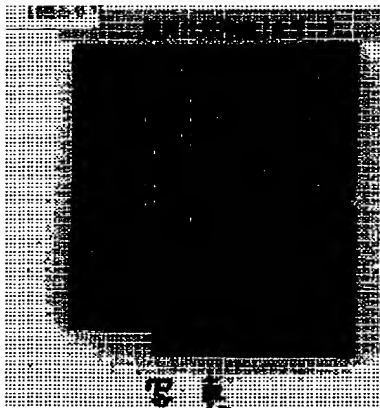
【図8】



【図9】



【図10】



【手続補正書】

【提出日】平成5年6月4日

【手続補正1】

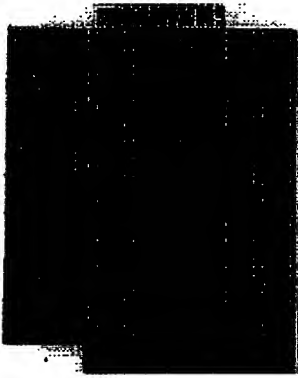
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

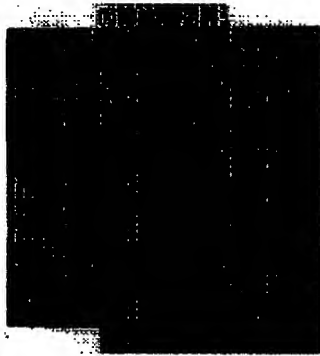
【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



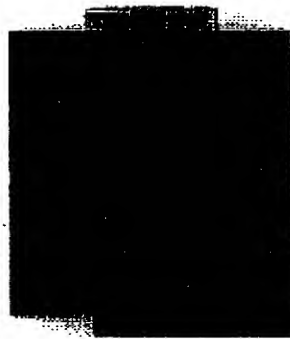
【図5】



【図6】



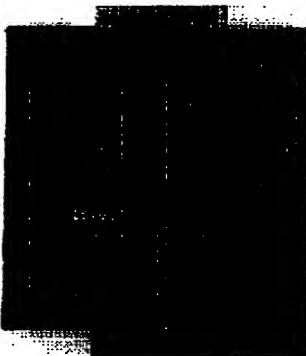
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 衣笠 雅典  
大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ  
株式会社内